

University of Groningen

Diels-Alder cycloadditions of a bycyclobutane bridged diene

Huurdeman, Wilhelmus Franciscus Joseph

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

1976

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Huurdeman, W. F. J. (1976). *Diels-Alder cycloadditions of a bycyclobutane bridged diene*. VRB Offsetdrukkerij bv Groningen.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

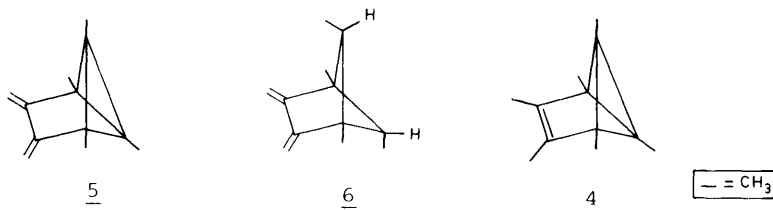
Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

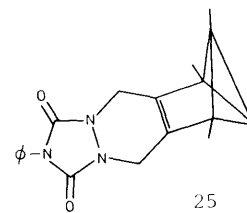
Samenvatting

Dit proefschrift handelt over een aantal aspecten van Diels-Alder cycloaddities aan 1,2,5,6-tetramethyl-3,4-dimethylene tricyclo (3.1.0.0.^{2,6}) hexaan (5). Deze verbinding verenigt twee reactieve functionaliteiten; het bicyclobutaan en het diene gedeelte. De Diels-Alder cycloadditie aan het diene gedeelte van 5 biedt een unieke gelegenheid om gemethyleerde benzvaleen derivaten, valentie isomeren van benzeen derivaten, te synthetiseren en hun stabiliteit als functie van het gebruikte dienofiel te bestuderen. Een tweede hoofdthema in dit proefschrift is de Diels-Alder reactiviteit van 5 in het bijzonder in vergelijking met de reactiviteit van het cyclobutaan overbrugde diene 6.

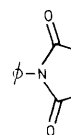


Na een algemene inleiding over benzvalenen in Hoofdstuk 1, wordt in Hoofdstuk 2 de reactie van 5 met een aantal dienofielen beschreven. Afhankelijk van het gebruikte dienofiel worden derivaten van benzvaleen, van homofulveen of van benzeen geïsoleerd. Wanneer de cycloaddities worden uitgevoerd in de aanwezigheid van zilverperchloraat en natriumcarbonaat worden steeds benzeen derivaten verkregen. Deze waarneming maakt het aannemelijk dat in eerste instantie steeds benzvaleen derivaten worden gevormd. Bovendien worden de cycloaddities door de werking van Ag^+ als Lewis zuur versneld zodat ook minder reactieve dienofielen gemakkelijk met 5 reageren onder deze condities. In de laatste sectie van dit hoofdstuk wordt een aantal pogingen om hexamethylbenzvaleen (4) te synthetiseren beschreven.

In Hoofdstuk 3 is de vorming van de verschillende reactie producten van de cycloaddities zoals beschreven in Hoofdstuk 2 onderwerp van verdere discussie. De nadruk ligt op mechanistische aspecten van de vorming van de homofulveen derivaten. Het blijkt dat zij uit de corresponderende benzvalenen worden gevormd via een zuur gekatalyseerde reactie. Bijvoorbeeld het benzvaleen derivaat 25 legt om naar de homofulveen derivaten 22 en 23 door behandeling met een katalytische hoeveelheid zuur.



Thermisch leggen
aromatische valem
tuur langzaam om
van de benzvalee
omlegging als de
stituenten.

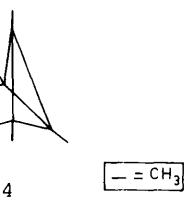


Evenals de stabili
van benzvaleen d
sterk electronen
benzvaleen skele
clobutaan gedeel

In Hoofdstuk
diene gedeelte i
hoge reactivitei
overbrugde dieer
sterk dienofiele
viteit van 5 en
door D.M. Kok. 5
bepaald diene o
samenwerking met
berekeningen) en
gepast op de die

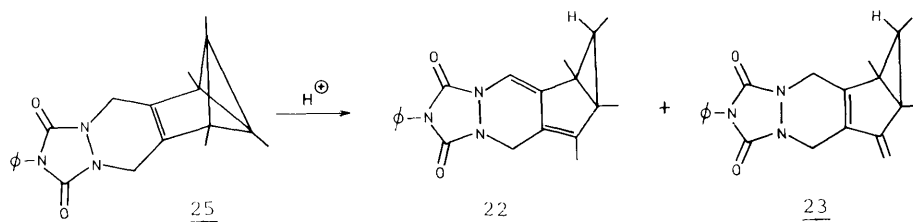
Deze onder:
reactiviteit ku
bital" interact

ten van Diels-Alder
ne tricyclo
twee reactieve func-
te. De Diels-Alder
unieke gelegenheid
meren van benzeen
functie van het ge-
ema in dit proef-
bijzonder in ver-
verbrugde dieen 6.

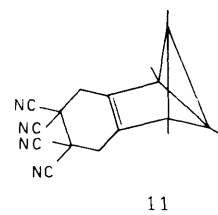
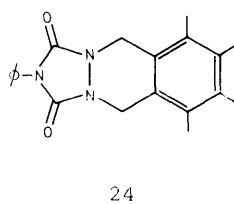


Hoofdstuk 1, wordt
bielen beschreven.
vaten van benzva-
meer de cycloaddi-
perchloraat en
kregen. Deze waar-
steeds benzvaleen
addities door de
nder reactieve
ndities. In de
gingen om hexame-

de reactie produc-
uk 2 onderwerp van
aspecten van de
zij uit de corres-
ekatalyseerde re-
om naar de homoful-
alytische hoeveel-



Thermisch leggen de benzvaleen derivaten om naar de veel meer stabiele aromatische valentie isomeren; bijvoorbeeld 25 legt bij kamertemperatuur langzaam om naar 24. Uit een vergelijking van de reactie met zuur van de benzvaleen derivaten 25 en 11 blijkt dat zowel de aard van de onlegging als de stabiliteit t.o.v. zuur worden bepaald door de substituenten.

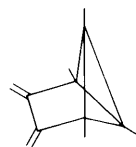


Evenals de stabiliteit t.o.v. zuur blijkt ook de thermische stabiliteit van benzvaleen derivaten vergroot te worden door de aanwezigheid van sterk elektronen zuigende groepen aan de C-C dubbele binding van het benzvaleen skelet. De aanwezigheid van de methyl groepen aan het bicyclobutaan gedeelte verlaagt de thermische stabiliteit.

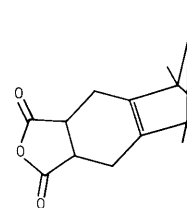
In Hoofdstuk 4 wordt de interactie van het bicyclobutaan met het dieen gedeelte in 5 benadrukt. Deze interactie komt tot uiting in de hoge reactiviteit van 5 in Diels-Alder cycloaddities. Het cyclobutane overbrugde dieen 6 is daarentegen zeer weinig reactief zelfs t.o.v. sterk dienofielen. Inzicht in de kwantitatieve verschillen in reactiviteit van 5 en 6 wordt verkregen uit kinetische metingen uitgevoerd door D.M. Kok. Theoretische benaderingen om de reactiviteit van een bepaald dieen of dienofiel te verklaren worden bediscussieerd en in samenwerking met Dr.P.Th. van Duynen en P. van der Ploeg¹⁾ (ab initio berekeningen) en de groep van Prof.Dr.A. Schweig²⁾ (PES metingen) toegepast op de dienen 5 en 6.

Deze onderzoeken leiden tot de conclusie dat de verschillen in reactiviteit kunnen worden verklaard door analyse van de "frontier orbital" interacties tussen de bicyclobutaan en cyclobutaan ring met het

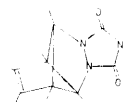
dieen-gedeelte in 5 en 6 als wel met het een-gedeelte in de overeenkomstige Diels-Alder reactie producten. Het al dan niet bestaan van overlap repulsies in uitgangs-product (dieen) of eindproduct (Diels-Alder adduct) bepaalt in belangrijke mate de reactiviteit.



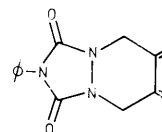
5



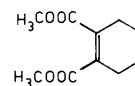
14



21



24



40

- 1 Laboratorium voor Structuurchemie, Groningen
- 2 Philipps-Universität, Marburg